

DOCKET NO.: 220713US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Hermann PUETTER

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP00/09072

INTERNATIONAL FILING DATE: September 15, 2000

FOR: ELECTROLYTIC TRANSFORMATION OF FURAN OR FURAN DERIVATIVES

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Assistant Commissioner for Patents  
 Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	199 44 989.9	20 September 1999

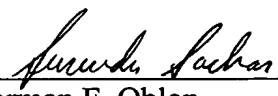
Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP00/09072. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
 OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
 MAIER & NEUSTADT, P.C.



22850

(703) 413-3000  
 Fax No. (703) 413-2220  
 (OSMMN 1/97)

  
 Norman F. Oblon  
 Attorney of Record  
 Registration No. 24,618  
 Surinder Sachar  
 Registration No. 34,423

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DS/

PCT/EP 00 / 0 9 0 7 2

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND** #2

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

EP 00/9072



REC'D 24 OCT 2000

WIPO PCT

ESU

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 199 44 989.9

**Anmeldetag:** 20. September 1999

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur elektrolytischen Umwandlung von  
Furanderivaten

**IPC:** C 25 B, C 07 D, C 07 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 31. August 2000  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Agurks

BASF Aktiengesellschaft

20. September 1999  
NAE19980646 IB/Ri/Ln/ns

5

---

## Verfahren zur elektrolytischen Umwandlung von Furanderivaten

---

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Umwand-  
10 lung eines oder mehrerer Furanderivate.

Ein Ziel der präparativen organischen Elektrochemie ist es, die beiden Elek-  
trodenprozesse zu nutzen, die bei einem elektrochemischen Verfahren auftreten.  
Insbesondere sind solche Verfahren von Interesse, in denen die beiden Elektro-  
15 denprozesse, die in einer ungeteilten Zelle ablaufen, zur Umsetzung von chemi-  
schen Verbindungen genutzt werden können.

Ein Beispiel für ein solches Verfahren ist etwa die oxidative Dimerisierung von  
2,6-Dimethylphenol, die mit der Dimerisierung von Maleinsäureestern gekoppelt  
20 wird (M. M. Baizer, in: H. Lund, M. M. Baizer (Hrsg.), Organic Electrochemistry,  
Marcel Dekker, New York, 1991, S. 1442 ff.).

Ein weiteres Beispiel ist die gekoppelte Synthese von Phthalid und t-  
Butylbenzaldehyd (DE 196 18 854).

25

Es ist aber auch möglich, den Kathoden- und den Anodenprozeß zu nutzen, um  
ein einziges Produkt herzustellen oder ein Edukt zu zerstören. Beispiele für solche  
elektrochemischen Verfahren sind etwa die Erzeugung von Buttersäure (Y. Chen,  
T. Chou, J. Chin. Inst. Chem. Eng. 27 (1996) S. 337 - 345), die anodische Auflö-  
30 sung von Eisen, die mit der kathodischen Bildung von Ferrocen gekoppelt wird  
(T. Iwasaki et al., J. Org. Chem. 47 (1982) S. 3799 ff.) oder der Abbau von Phenol  
(A. P. Tomilov et al., Elektrokimiya 10 (1982) S. 239).

Hinsichtlich der Verfahren, in denen ein Furanderivat in einer ungeteilten Elektrolysezelle umgesetzt wird und die beiden Elektrodenprozesse genutzt werden, ist die Oxidation von Furancarbonsäure mit anschließender Ringöffnung zu 1-Carboxymethyl-4,4-Dimethoxypropen, das in einer weiteren Stufe zum gesättigten Propanderivat hydriert wird, beschrieben (T. Iwasaki et al., J. Org. Chem. 47 (1982) S. 3799 ff.). Es handelt sich hierbei allerdings nicht um eine katalytische Hydrierung sondern um eine direkte Elektroreduktion. In diesem Fall setzt sich jedoch nicht das Furan um, sondern der  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Ester, d. h. eine Substanzklasse, deren elektrochemische Reduktion bekannt ist. Außerdem erfolgt die Ringöffnung und die anschließende Hydrierung nicht direkt aus dem anodisch erzeugten Produkt sondern aus einer um ein C-Atom ärmeren fragmentierten Stufe, die eine weitere Oxidation erlitten hat.

Eine elektrochemische Oxidation von Furan oder eines Furanderivates unter Beibehaltung der heterocyclischen Ringstruktur und anschließende Hydrierung, wobei eine Doppelbindung, die nach der Oxidation in der Ringstruktur vorliegt, hydriert wird, ist jedoch in Verfahren, in denen beide Elektrodenprozesse genutzt werden, nicht bekannt.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein elektrochemisches Verfahren bereitzustellen, das vorzugsweise in einer ungeteilten Elektrolysezelle abläuft, und in dem Furan oder ein substituiertes Furan in einem Elektrodenprozeß unter Beibehaltung der heterocyclischen Ringstruktur oxidiert wird, und dieses Oxidationsprodukt mit Wasserstoff hydriert wird, wobei der Wasserstoff als Produkt in dem anderen Elektrodenprozeß entsteht oder als Wasserstoffäquivalent im Sinne einer Elektrokatalyse auf das Furanderivat übertragen wird.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein erfindungsgemäßes Verfahren zur elektrolytischen Umwandlung mindestens eines Furanderivates (A) in einem Elektrolysekreis, das die beiden Schritte (i) und (ii) umfaßt:

- (i) Elektrolytische Oxidation von Furan oder eines substituierten Furans oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon unter Erhalt von
- (a) mindestens einem, im heterocyclischen Fünfring eine C-C-Doppelbindung aufweisenden Furanderivates (B),
- 5 (ii) Hydrierung dieser C-C-Doppelbindung unter Verwendung des in Schritt (i) parallel an der Kathode erhaltenen Wasserstoffs oder von dem Elektrolysekreis von außen zugeführten Wasserstoff oder elektrokatalytisch, wobei das Verfahren in einer Elektrolysezelle durchgeführt wird, die mindestens einen Hydrierkatalysator umfaßt.

10

Vorzugsweise läuft das Verfahren in einer ungeteilten Elektrolysezelle ab.

Neben Furan lassen sich hier als substituierte Furane beispielsweise die folgenden Verbindungen bevorzugt nennen:

- 15 Furfural(Furan-2-aldehyd), alkylsubstituierte Furane, Furane mit -CHO, -COOH, -COOR mit R=Alkyl-, Benzyl-, Aryl-, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Alkyl-, -CH(OR<sub>1</sub>)(OR<sub>2</sub>), wobei R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> gleich oder unterschiedlich sein können mit R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = Alkyl-, Benzyl-, Aryl-, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Alkyl-, -CN-Gruppen in 2-, 3-, 4- oder 5-Stellung.

20

Die Oxidation erfolgt erfindungsgemäß bevorzugt in Gegenwart von Methanol oder in Gegenwart von Ethanol oder einem Gemisch davon, bevorzugt jedoch in Gegenwart von Methanol. Diese Substrate können dabei gleichzeitig Reaktant und Lösemittel sein.

25

Als Lösungsmittel bei der Umsetzung sind neben Furan bzw. substituiertem Furan und der zur Oxidation verwendeten Verbindung generell alle geeigneten Alkohole einsetzbar.

- 30 Neben NaBr können im erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise auch Alkali- und/oder Erdalkalihalogenide, wobei als Halogenide Bromide, Chloride und

Iodide denkbar sind, eingesetzt werden. Ebenso sind auch Ammoniumhalogenide einsetzbar.

Druck und Temperatur können an die Bedingungen, die bei katalytischen Hydrierungen üblich sind, angepaßt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Reaktionstemperatur  $T < 50^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $T < 25^{\circ}\text{C}$ , der Druck  $p < 3\text{bar}$  und der pH-Wert im neutralen Bereich.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zusätzlich zu den Edukten, die in die ungeteilte Elektrolysezelle eingebracht werden, Zwischenprodukte zugeführt. Als Zwischenprodukt wird dasjenige, mindestens ein Produkt bezeichnet, das in Schritt (i) des oben beschriebenen Verfahrens durch elektrolytische Oxidation von Furan oder eines substituierten Furans oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon als Furanderivat (B) erhalten wird und sich deshalb im Elektrolysekreislauf befindet. Die Konzentration der zusätzlichen Zwischenprodukte wird durch übliche elektrochemische und elektrokatalytische Parameter, wie beispielsweise Stromdichte, Katalysatorart und -menge, eingestellt oder das Zwischenprodukt wird dem Kreislauf zugegeben.

15

Bezüglich der speziellen Wahl des Materials der Elektroden besteht im erfindungsgemäßen Verfahren keine Beschränkung, solange sich die Elektroden für das wie vorstehend beschriebene Verfahren eignen.

20

Vorzugsweise werden in der ungeteilten Zelle Graphitanoden verwendet.

Was die Geometrie der Elektroden in der ungeteilten Elektrolysezelle anbelangt, so existieren dafür im wesentlichen im Rahmen der vorliegenden Erfindung keine Beschränkungen. Als bevorzugte Geometrien sind beispielsweise plan-parallele Elektrodenanordnungen und ringförmige Elektrodenanordnungen zu nennen.

25

30

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist mindestens eine Elektrode in Kontakt mit mindestens einem Hydrierkatalysator. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der mindestens eine Hydrierkatalysator Bestandteil einer Gasdiffusionselektrode. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist mindestens eine Elektrode eine mit Edelmetall beschichtete Graphit-  
elektrode, bestehend aus Platten, Netzen oder Filzen. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der Hydrierkatalysator in Form einer Suspension im Elektrolyten ständig mit mindestens einer Elektrode in Kontakt gebracht. Hierbei wird der Hydrierkatalysator, d. h. das katalytisch wirksame Material in der Zelle umgepumpt oder auf eine entsprechend strukturierte Kathode oder Anode angeschwemmt. Eine derartige Anschwemmelektrode ist beispielsweise in DE 196 20 861 beschrieben.

Verwendet man für mindestens eine der Elektroden eine Gasdiffusionselektrode, so kann prinzipiell das Material, aus dem die Gasdiffusionselektrode gefertigt ist, so verarbeitet sein, daß die Gasdiffusionselektrode ohne Stützmaterial als Elektrode verwendet werden kann. In einer bevorzugten Ausführungsform stellt alternativ dazu mindestens eine der verwendeten Elektroden einen Verbundkörper dar, der mindestens ein herkömmliches Elektrodenmaterial und mindestens ein Material für eine Gasdiffusionselektrode umfaßt.

Dabei ist es denkbar, daß dieses weitere Elektrodenmaterial aus einer oder auch aus mehreren elektrischen Leitern besteht.

Prinzipiell ist es denkbar, daß der Verbundkörper, der das herkömmliche Elektrodenmaterial und das Material der Gasdiffusionselektrode umfaßt, als eine Elektrode im erfindungsgemäßen Verfahren zusammen mit einer oder mehreren geeigneten Gegenelektroden eingesetzt wird.



Diese eine oder mehreren geeigneten Gegenelektroden unterliegen von ihrer Geometrie und ihrer chemischen Zusammensetzung her keinen Beschränkungen, solange das erfindungsgemäße Verfahren mit ihnen durchführbar ist.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das weitere Elektrodenmaterial, das mit dem Gasdiffusionselektrodenmaterial einen Verbundkörper bildet, auch als Gegenelektrode der Gasdiffusionselektrode eingesetzt. Dies wird dadurch erreicht, daß die Elektrodenanordnung bipolar geschaltet ist.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Gasdiffusionselektrodengrundmaterial Graphit und/oder Kohlefaserpapier verwendet. Darauf ist die Katalysatormasse aufgebracht.

- 15 Als Stützmaterial auf der das Gasdiffusionselektrodenmaterial aufgebracht ist, werden im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens dabei bevorzugt weitere Elektrodenmaterialien verwendet, die Kohlenstoff umfassen.

- 20 Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird, wie oben beschrieben, eine C-C-Doppelbindung unter Verwendung des in Schritt (i) erhaltenen Wasserstoffs elektrokatalytisch oder mit den entsprechenden Wasserstoffäquivalenten im Sinne einer Elektrolyse hydriert. Diese Hydrierung findet vorzugsweise so statt, daß die zu hydrierende Verbindung mit einem oder mehreren Hydrierkatalysatoren in Kontakt gebracht wird.

25

- 
- Hinsichtlich der Auswahl an hydrieraktiven Katalysatoren bestehen im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens prinzipiell keine Beschränkungen. Sämtliche aus dem Stand der Technik bekannte Katalysatoren sind dabei einsetzbar. Unter anderem sind dabei die Metalle der I., II. und VIII. Nebengruppe des Periodensystems zu nennen, insbesondere Co, Ni, Fe, Ru, Rh, Re, Pd, Pt, Os, Ir, Ag, Cu, Zn und Cd.
- 30

Hierbei ist es beispielsweise möglich, die Metalle unter anderem in feinverteilter Form einzusetzen. Beispiele, unter anderem, sind etwa Raney-Ni, Raney-Co, Raney-Ag oder Raney-Fe, die jeweils auch weitere Elemente wie beispielsweise Mo, Cr, Au, Mn, Hg, Sn oder auch S, Se, Te, Ge, Ga, P, Pb, As, Bi oder Sb enthalten können.

Ebenso können natürlich die beschriebenen hydrieraktiven Materialien ein Gemisch aus zwei oder mehr der genannten Hydriermetalle umfassen, das gegebenenfalls mit beispielsweise einem oder mehreren der oben genannten Elemente vermengt sein kann.

Selbstverständlich ist es auch denkbar, daß das hydrieraktive Material auf einem inerten Träger aufgebracht ist. Als solche Trägersysteme können beispielsweise Aktivkohle, Graphit, Ruß, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Tioxid, Zirkondioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid oder Gemische aus zwei oder mehr davon, z. B. als Suspension oder als feinverteilter Granulat eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das hydrieraktive Material auf Gasdiffusionselektrodenmaterial aufgebracht.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Gasdiffusionselektrodenmaterial mit einem hydrieraktiven Material beladen ist.

Als hydrieraktives Material, mit dem das Gasdiffusionselektrodenmaterial beladen ist, kommen alle wie oben beschriebenen Hydrierkatalysatoren in Frage. Selbstverständlich ist es auch möglich, als hydrieraktives Material ein Gemisch aus zwei oder mehr dieser Hydrierkatalysatoren einzusetzen.

Natürlich ist es im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens denkbar, daß das Gasdiffusionselektrodenmaterial mit hydrieraktivem Material beladen ist und zusätzlich hydrieraktives Material eingesetzt wird, das gleich oder unterschiedlich zu dem ist, mit dem das Gasdiffusionselektrodenmaterial beladen ist.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren, wie oben beschrieben, zeichnet sich insbesondere dadurch aus, daß es im wesentlichen die Wahlmöglichkeit läßt, ob die elektrokatalytisch wirksame Elektrode d. h. die Elektrode, die mit einem Hydrierkatalysator in Kontakt ist, als Kathode oder als Anode oder als Kathode und Anode eingesetzt wird.

10

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die elektrokatalytisch wirksame Elektrode, wie beispielsweise eine Gasdiffusionselektrode, als Kathode und/oder als Anode verwendet wird.

15

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, wie oben beschrieben, wobei das hergestellte Furanderivat (B) zu mindestens einem ringoffenen Butanderivat umgesetzt wird. Vorzugsweise handelt es sich bei dem mindestens einen ringoffenen Butanderivat um 1.1.4.4.-Tetramethoxybutan oder um ein substituiertes 1.1.4.4.-Tetramethoxybutan.

20

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher erläutern.

## 25 **Beispiele**

### Beispiel 1:

Es wurde eine ungeteilte Zelle mit 6 ringförmigen Elektroden mit einer Oberfläche pro Seite von 15,7 cm<sup>2</sup> eingesetzt. Die Elektroden wurden durch 5 Spacernetze von 0,7 mm Stärke voneinander getrennt.

30

Die oberste und unterste Elektrode hatte Kontakt zu einem Stromanschluß. Die oberste Elektrode war anodisch geschaltet, die unterste kathodisch, die mittleren Elektroden waren bipolar.

Die Elektroden bestanden aus Graphitscheiben von je 5 mm Stärke, die auf einer Seite mit Gasdiffusionselektrodenmaterial belegt waren. Dieses Material wiederum war mit 10 g Platin / m<sup>2</sup> belegt.

Die Gasdiffusionselektrode wurde als Kathode geschaltet.

Als Elektrolyt wurden 30 g Furan, 57,63 g 2.5-Dimethoxydihydrofuran, 2 g NaBr und 112 g Methanol eingesetzt.

Die Elektrolyse erfolgte bei 0,47 A und einer Temperatur von 15°C. Im Laufe der Umsetzung stieg die Zellspannung von 13,0 V auf 17,4 V. Nach 1 F/mol hatte sich der GC-Flächenprozentanteil von Furan von 22,9% auf 18,8% reduziert, der Dimethoxydihydrofurananteil von 32,2% auf 34,5% erhöht. Gleichzeitig entstanden 1,4% 2.5-Dimethoxytetrahydrofuran.

### Beispiel 2

20

Die Zellanordnung entsprach der von Beispiel 1. Statt einer Pt-beladenen Gasdiffusions-Kathode wurde eine mit 5,2 g/m<sup>2</sup> Pd beladene Gasdiffusionselektrode eingesetzt.

Als Elektrolyt wurden 60 g Furan, 126,2 g 2.5-Dimethoxydihydrofuran, 2 g NaBr und 234,4 g Methanol eingesetzt.

Die Elektrolyse erfolgte bei 0,47 A, einer Temperatur von ca. 18°C. Die Zellspannung stieg von 19,1 V auf 26,4 V.

30

Nach 1 F/mol hatte sich der GC-Flächenprozentanteil von Furan von 22,8% auf 18,0% reduziert, der Dimethoxydihydrofurananteil von 30,7 auf 30,9% erhöht. Gleichzeitig entstanden 0,7% 2.5-Dimethoxytetrahydrofuran.

5    Beispiel 3

Die Zellanordnung entsprach der von Beispiel 1. Statt einer Gasdiffusions-Kathode wurde eine mit 5,2 g Pd/m<sup>2</sup> beladene Gasdiffusionselektrode als Anode eingesetzt.

10

Als Elektrolyt wurden 30 g Furan, 57,4 g 2.5-Dimethoxydihydrofuran, 2 g NaBr und 110,6 g Methanol eingesetzt.

Die Elektrolyse erfolgte bei 0,48 A und einer Temperatur von 17°C. Die Zellspannung stieg von 16,3 V auf 19,5 V.

15

Nach 1 F/mol hatte sich der GC-Flächenprozentanteil von Furan von 22,7 auf 16,9% reduziert, der GC-Flächenprozentanteil von 2.5-Dimethoxydihydrofuran hielt sich bei 30%. Gleichzeitig entstanden 3,3% 2.5-Dimethoxytetrahydrofuran.

20

Beispiel 4

Es wurde eine Zelle mit 5 ringförmigen Elektroden mit einer Oberfläche von 44 cm<sup>2</sup> eingesetzt, die Elektroden wurden durch je 2 Spacernetze von 1 mm Stärke voneinander getrennt.

25

Die Elektroden bestanden aus Graphitscheiben von je 5 mm Stärke, die auf den elektrolytzugewandten Seiten sowohl anodisch als auch kathodisch mit Gasdiffusionselektrodenmaterial belegt waren. Dieses Material war mit 0,5 mg Pd/cm<sup>2</sup> beaufschlagt.

30

Der Elektrolyseansatz bestand aus 120g Furan, 229,9g 2.5-Dimethoxydihydrofuran, 8 g NaBr und 542,5 g MeOH.

Die Elektrolyse erfolgte bei 1,32 A bis zu einem Stromeinsatz von 2 F/Mol Furan,  
5 die Elektrolysetemperatur betrug 17°C.

Furan hatte von 21,2 Fl% auf 13,4 Fl% abgenommen, 2.5-Dimethoxydihydrofuran hatte von 25,2 Fl% auf 23,3 Fl% abgenommen.

10 Gleichzeitig waren 3,5 Fl% Dimethoxytetrahydrofuran entstanden. Bei diesem Versuch hatte sich eine Ringöffnung abgespielt:

Aus 2.5-Dimethoxydihydrofuran hatte sich 1.1.4.4.-Tetramethoxy-cis-buten [1,3 Fl%] gebildet, aus 2.5-Dimethoxytetrahydrofuran waren 4,2 Fl% 1.1.4.4.-  
15 Tetramethoxybutan entstanden.

Das bedeutet, daß Furan über 1/3 abgenommen hat, daß die Stufe der Methoxylierung (ringgeschlossen und ringoffen) nahezu konstant geblieben ist und daß die Weiterhydrierung in großem Umfang stattgefunden hat und zwar entsprechend der  
20 Abnahme an Furan.

### Beispiel 5

Umsetzung von Furan in Gegenwart eines Hydrierkatalysators

25

In einer Rahmenzelle mit je drei Anoden und Kathoden bestehend aus einer flexiblen, einseitig mit einem Graphitnetz beschichteten Graphitpappe „Si-grabond CFC 07G“ der Firma SGL, Meitingen, findet die Umsetzung statt. Je eine Anode und Kathode sind monopolar geschaltet und dienen als Endplatten,  
30 die anderen beiden Elektroden sind jeweils paarweise geschaltet und stellen somit zwei bipolare Elektroden dar. Die Elektroden werden durch herkömmli-

che Spacernetze auf Abstand gehalten, der Abstand betrug 5 mm. Die Fläche der jeweiligen Elektrode war  $4,8 \times 9,5$  cm.

In dieser Zelle wurde ein Elektrolyt, bestehend aus 75 g Furan, 222 g Methanol, 3 g NaBr und 0,5 g einer 10% Paladium enthaltenen Aktivkohle bei  $26^{\circ}\text{C}$  umgesetzt. Bei einer Stromstärke von 1,36 A und einer mittleren Zellspannung von 24 V wurde 7,5 h elektrolysiert. Wobei die den Katalysator enthaltene Suspension ständig im Zellenkreis umgepumpt wurde. Anschließend war der Furan-gehalt auf 55% des Ausgangswertes gefallen. Mit einer Selektivität von ca. 95% hatten sich 2.5-Dimethoxydihydrofuran, 2.5-Dimethoxytetrahydrofuran und 1.1.4.4-Tetramethoxybutan im Verhältnis 1:0,75:1,55 gebildet, der Anteil der gleichzeitig methoxylierten und hydrierten Produkten beträgt somit 70%.

BASF Aktiengesellschaft

20. September 1999  
NAE19980646 IB/Ri/Ln/ns

5

---

**Patentansprüche**

---

- 10 1. Verfahren zur elektrolytischen Umwandlung mindestens eines Furanderiva-  
tes (A) in einem Elektrolysekreis, das die beiden Schritte (i) und (ii) umfaßt:
- (i) Elektrolytische Oxidation von Furan oder eines substituierten Furans  
oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon unter Erhalt von  
(a) mindestens einem, im heterocyclischen Fünfring eine C-C-  
15 Doppelbindung aufweisenden Furanderivates (B) und
- (ii) Hydrierung dieser C-C-Doppelbindung unter Verwendung des in  
Schritt (i) parallel an der Kathode erhaltenen Wasserstoffs oder von  
dem Elektrolysekreis von außen zugeführten Wasserstoff oder elek-  
trokatalytisch,
- 20 dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren in einer Elektrolysezelle durch-  
geführt wird, die mindestens einen Hydrierkatalysator umfaßt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren in  
einer ungeteilten Elektrolysezelle abläuft.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens  
eine Elektrode mit einem Hydrierkatalysator, insbesondere mit einem Edel-  
metall, in Kontakt ist.
- 30 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrierkata-  
lysatoren, insbesondere das Edelmetall auf einen Graphitfilz aufgebracht ist.



5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrierkatalysator auf die mindestens eine Elektrode angeschwemmt ist.
6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrierkatalysator in Form einer Suspension in Kontakt zu der mindestens einen Elektrode gebracht wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der verwendeten Elektroden eine Gasdiffusionselektrode ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der verwendeten Elektroden einen Verbundkörper darstellt, der mindestens ein herkömmliches Elektrodenmaterial und mindestens ein Material für eine Gasdiffusionselektrode umfaßt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das herkömmliche Elektrodenmaterial Kohlenstoff enthält.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Elektrode, die mit einem Hydrierkatalysator in Kontakt ist, als Kathode oder als Anode oder als Kathode und Anode verwendet wird.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 10, wobei das Furanderivat (B) zu mindestens einem ringoffenen Butanderivat umgesetzt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine ringoffene Butanderivat 1.1.4.4.-Tetramethoxybutan oder ein substituiertes 1.1.4.4.-Tetraalkoxybutan ist.

BASF Aktiengesellschaft

20. September 1999  
NAE19980646 IB/Ri/Ln/ns

5

---

**Zusammenfassung**

---

- 10 Verfahren zur elektrolytischen Umwandlung mindestens eines Furanderivates (A)  
in einem Elektrolysekreis, das die beiden Schritte (i) und (ii) umfaßt:
- (i) Elektrolytische Oxidation von Furan oder eines substituierten Furans oder  
eines Gemisches aus zwei oder mehr davon unter Erhalt von
    - (a) mindestens einem, im heterocyclischen Fünfring eine C-C-
    - 15 Doppelbindung aufweisenden Furanderivates (B) und
    - (b) Wasserstoff,
  - (ii) Hydrierung dieser C-C-Doppelbindung unter Verwendung des in Schritt (i)  
parallel an der Kathode erhaltenen Wasserstoffs oder von dem Elektrolyse-  
kreis von außen zugeführten Wasserstoff oder elektrokatalytisch.
- 20 dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren in einer Elektrolysezelle durchgeführt  
wird, die mindestens einen Hydrierkatalysator umfaßt.
-